

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
[A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction].

2 265 782

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 75 09892

(54)

Nouveaux terpolymères, laques et lotions de mises en plis les contenant.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³) C 08 F 220/02; A 61 K 7/11; C 08 F 218/08.

(22)

Date de dépôt 28 mars 1975, à 14 h 36 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée dans le Grand-Duché de Luxembourg
le 1er avril 1974, n. 69.760 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 43 du 24-10-1975.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72)

Invention de : Christos Papantoniou et Jean-Claude Grognet.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Michel Nony, 29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne des nouveaux copolymères et en particulier des terpolymères qui permettent de réaliser des compositions cosmétiques se présentant sous forme de laques ou de lotions de mises en plis.

On sait que l'on utilise actuellement couramment des résines naturelles ou synthétiques le plus souvent mises en solutions hydroalcoolique ou alcoolique pour réaliser des laques ou des lotions de mises en plis pour cheveux.

Parmi les différentes résines et polymères utilisés jusqu'à ce jour, on peut en particulier citer la polyvinylpyrrolidone, les copolymères polyvinylpyrrolidone/acétate de vinyle, les copolymères ester acrylique/acide mono-carboxylique insaturé, les copolymères anhydride maléique/éther alcoyl vinylique, les copolymères résultant de la copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'autres monomères insaturés tels que les esters vinyliques ayant de 13 à 25 atomes de carbone et les esters allyliques ou méthallyliques ayant de 14 à 27 atomes de carbone, ainsi que les copolymères d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'esters vinyliques ramifiés ayant au moins 7 atomes de carbone.

Par rapport à ces derniers polymères, les terpolymères selon l'invention présentent de nombreux avantages.

Tout d'abord ils peuvent être obtenus de façon plus économique et avec une grande pureté. De plus, il est possible d'obtenir des polymères de poids moléculaire nettement plus faible ce qui sur le plan cosmétique est très appréciable, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des agents de régulation de chaînes.

En effet, lorsque l'on utilise de tels agents on contamine par la même occasion le polymère ce qui dans certains cas exclut toute utilisation cosmétique à cause soit des odeurs résiduelles soit de réactions parasites pouvant intervenir avec les autres constituants des compositions cosmétiques.

Bien que d'autres méthodes aient été préconisées pour réguler les chaînes à savoir la polymérisation en masse ou en suspension avec des quantités importantes d'initiateurs, ou polymérisation en solution, celles-ci sont difficiles à mettre en pratique et peu économiques.

Selon l'invention la polymérisation des différents monomères conduit, sans que l'on ait à réguler les chaînes, à des terpolymères ayant un poids moléculaire n'excédant pas 30.000.

Il s'en suit sur le plan purement cosmétique l'obtention

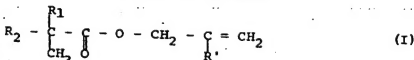
des polymères présentant de bien meilleures qualités que ceux précédemment décrits et couramment utilisés.

En effet, les terpolymères selon l'invention ont en plus des qualités cosmétiques requises pour toutes laques ou lotions de mises en plis, la propriété très recherchée d'être éliminables très facilement au brossage et au démêlage des cheveux.

Enfin, les terpolymères selon l'invention présentent une excellente solubilité dans les alcools tels l'alcool éthylique ou isopropylique ce qui permet de réduire dans des proportions appréciables la quantité de ce type de solvant.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue un terpolymère résultant de la copolymérisation :

- (a) d'acide crotonique
- (b) d'acétate de vinyle
- et (c) d'un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- R' représente un atome d'hydrogène ou un radical - CH₃ ;
- R₁ représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone ;
- R₂ représente soit le radical - CH₃ soit le radical - HC (CH₃)₂ ;

étant entendu que R₁ + R₂ doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

Conformément à l'invention les terpolymères précités résultent de la copolymérisation de 6-15 % et de préférence de 7-12 % d'acide crotonique, de 65-86 % et de préférence de 71-83 % d'acétate de vinyle, et de 8-20 % et de préférence de 10-17 % d'ester allylique ou méthallylique de formule (I).

Parmi les esters allyliques ou méthallyliques de formule (I) on peut citer : le diméthyl propanoate d'allyle, le diméthyl propanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 pentanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 hexanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 hexanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 octanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle ou 1'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle.

Les terpolymères selon l'invention ont de préférence un poids moléculaire compris entre 15.000 et 30.000.

Dans une forme particulière de réalisation les copolymères selon l'invention sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,1 à 1,2 % en poids.

Parmi les différents agents de réticulation pouvant être utilisés on peut citer : le diéthylène glycol diallyléther, le tétra allyloxyéthane, le triallyl éther du triméthylol propane et les diacrylates ou diméthacrylates de diols tel que l'éthylène glycol.

La réticulation des copolymères est particulièrement recommandée lorsque l'on souhaite obtenir des viscosités plus élevées.

Selon l'invention les terpolymères peuvent soit se présenter sous forme hétérogène soit sous forme homogène.

Par copolymères homogènes on entend les copolymères dont les différentes chaînes macromoléculaires présentent sensiblement la même teneur en un des monomères les constituant et ceci sur toute la longueur de la chaîne, la teneur en ce monomère ne variant pas plus de 2,5 % par rapport à la teneur moyenne de ce monomère pour l'ensemble des chaînes macromoléculaires et ceci sur toute la longueur des chaînes.

L'utilisation de terpolymères homogènes dans les compositions cosmétiques présente de nombreux avantages par rapport à l'utilisation de ces mêmes polymères sous forme hétérogène.

En effet, l'utilisation de polymères homogènes apporte des qualités cosmétiques importantes et notamment une absence de poudrage de la résine entre plusieurs applications de laques aérosols sur la chevelure.

L'obtention de polymères homogènes en composition est une opération particulièrement délicate. Cette opération se complique singulièrement quand il s'agit des terpolymères.

Dans le cas des terpolymères contenant de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, l'utilisation des esters allyliques ou méthallyliques, dont la chaîne hydrocarbonée est ramifiée, est particulièrement recommandée car leur présence homogénéise la composition du terpolymère tout au long de la polymérisation.

La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les terpolymères décrits ci-dessus qui ont subi la salification de leur fonction acide à l'aide

d'une base organique telle que : la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, ainsi que certains aminoalcools tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

5 Selon l'invention les terpolymères peuvent être avantageusement neutralisés à l'aide d'une des bases citées ci-dessus dans une quantité égale par exemple à 10 à 150 % et de préférence à 50 à 120 % de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique.

10 Les terpolymères selon l'invention peuvent être préparés par copolymérisation en phase liquide par exemple dans un solvant tel que l'alcool ou le benzène. Cependant il est préférable de réaliser la polymérisation en masse ou en suspension dans un solvant tel que l'eau.

15 Ces polymérisations peuvent s'effectuer en présence d'un catalyseur de polymérisation tel que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, et l'azobis-isobutyronitrile, la concentration de catalyseur étant comprise par exemple entre 0,5 et 6 % et de préférence entre 1 et 4 % en poids par rapport au poids total.
20 des monomères mis en réaction.

La polymérisation en suspension qui permet d'obtenir les copolymères sous forme de perles s'effectue comme décrit précédemment dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur tel que l'alcool polyvinylique ou l'acide polyacrylique ou l'hydroxyéthyl-
25 cellulose.

La concentration du colloïde protecteur peut par exemple être comprise entre 0,1 et 1 % en poids par rapport au poids total des monomères.

La présente invention a également pour objet le produit
30 industriel nouveau que constitue une composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un terpolymère tel que défini ci-dessus, éventuellement neutralisé, en solution dans un véhicule cosmétique approprié.

Le produit cosmétique selon l'invention peut être par
35 exemple une laque pour cheveux se présentant ou non sous forme aérosol, une lotion de mises en plis ou encore une composition traitante pour la chevelure.

A titre d'exemple une laque aérosol pour cheveux peut être réalisée en conditionnant dans une bombe aérosol de 1 à 4 % en
40 poids d'un terpolymère selon l'invention éventuellement neutralisé

2265782

de 6 à 45 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool et de 54 à 90 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression, tel que le dichlorodifluorométhane et le trichlorofluorométhane et leurs mélanges.

5 En tant qu'alcool on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

Une lotion de mises en plis selon l'invention peut être par exemple réalisée en introduisant dans une solution hydroalcoolique ayant un titre de 20 à 66 % en alcool, 1 à 3 % en poids d'un
10 terpolymère selon l'invention de préférence neutralisé.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également contenir des adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non-ioniques, des silicones
15 pour améliorer la brillance ou d'autres résines cosmétiques.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va en décrire maintenant à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif, divers-exemples de mise en oeuvre.

EXEMPLE 1

20 Préparation d'un copolymère. Acide crotonique 10 %, Acétate de vinyle 75 %, Diméthyl propanoate d'allyle 15 %.

Dans un ballon de 500 ml muni d'un agitateur mécanique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 75 g d'acétate de vinyle, 15 g de diméthyl propanoate
25 d'allyle, 10 g d'acide crotonique, 1,2 g de peroxyde de benzoyle et 200 g d'eau contenant 1,6 g de Cellosize.

Le mélange est chauffé au reflux sous agitation pendant 10 heures ; le copolymère est récupéré sous forme de perles.

Rendement : 90 %

30 Indice d'acide : 67

Viscosité : 2,0 cp (en solution à 5 % dans le diméthylformamide (DMF) à 34,6°C).

Poids moléculaire : 24.000 (par osmométrie en solution dans le dioxanne).

35 EXEMPLE 2 :

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 10 g d'acide crotonique
- 75 g d'acétate de vinyle
- 15 g de diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle
- 40 - en présence de 2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 95 %
Indice d'acide : 70
Viscosité : 1,84 cp (5 % DMF à 34,6°C).

EXEMPLE 3 : Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 5 - 10 g d'acide crotonique
 - 80 g d'acétate de vinyle
 - 10 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 95 %
10 Indice d'acide : 76
 Viscosité : 2,04 cp (5 % DMF à 34,6° C)
 Mn = 22.000

EXEMPLE 4 :

- 15 Selon l'exemple 1 on copolymérise :
 - 10 g d'acide crotonique
 - 78 g d'acétate de vinyle
 - 12 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 88 %
20 Indice d'acide : 71
 Viscosité : 2,05 cp (5 % DMF à 34,6°C).

EXEMPLE 5 :

- Selon l'exemple 1 on copolymérise :
25 - 7,5 g d'acide crotonique
 - 77,5 g d'acétate de vinyle
 - 15 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 90 %
 Indice d'acide : 54
30 Viscosité : 2,06 cp (5 % DMF à 34,6°C)

EXEMPLE 6 :

- Selon l'exemple 1 on copolymérise :
35 - 8 g d'acide crotonique
 - 77 g d'acétate de vinyle
 - 15 g de diméthyl propanoate d'allyle
 - en présence de 1,2 g de peroxyde de benzoyle

Rendement : 96 %
 Indice d'acide : 53,5
40 Viscosité : 1,99 cp (5 % DMF à 34,6°C)
 Mn = 19.000

EXEMPLE 7 :

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 10 g d'acide crotonique
 - 75 g d'acétate de vinyle
 - 5 - 15 g de diméthyl-2,2 octanoate d'allyle
 - en présence de 4 g de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 92 %
Indice d'acide : 72

EXEMPLE 8 :

- 10 Préparation d'un terpolymère homogène en composition
- Préparation d'un polymère :

- Acide crotonique 10 %
- Acétate de vinyle 75 %
- Diméthyl propanoate d'allyle 15 %

- 15 Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique, d'une arrivée d'azote, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 75 g d'acétate de vinyle, 15 g de diméthyl propanoate d'allyle, 10 g d'acide crotonique, 1,2 g de peroxyde de benzoyle, 90 g d'éthylène glycol et 200 g d'eau contenant 1,6 g de Cellosize.
- 20 Le mélange est chauffé au reflux sous agitation pendant 11 heures, le copolymère est récupéré sous forme de perles.

Rendement : 85 %

Indice d'acide : 65

Viscosité : 1,84 cp (5 % DMF à 34,6°C).

25 EXEMPLE 9 :

Selon l'exemple 1 on copolymérise :

- 82 g d'acétate de vinyle
 - 10 g d'acide crotonique
 - 8 g diméthyl propanoate d'allyle
 - 30 - en présence de 1,5 % de peroxyde de benzoyle
- Rendement : 89 %
Viscosité : 2,28 cp
Indice d'acide : 67

EXEMPLE 10 :

- 35 Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 71 g d'acétate de vinyle
 - 9 g d'acide crotonique
 - 20 g diméthyl propanoate d'allyle
 - en présence de 1,2 % de peroxyde de benzoyle
- 40 Rendement : 90 %

Viscosité : 1,66 cp

Indice d'acide : 60

EXEMPLE 11 :

- 5 Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 79 g d'acétate de vinyle
- 8 g d'acide crotonique
- 13 g diméthyl propanoate d'allyle
Rendement : 90 %
Viscosité : 2,22 cp
10 Indice d'acide : 53

EXEMPLE 12 :

- 15 Selon l'exemple 2 on copolymérise :
- 73 g d'acétate de vinyle
- 12 g d'acide crotonique
- 15 g diméthyl propanoate d'allyle
Rendement : 92 %
Viscosité : 1,78 cp
Indice d'acide : 79

EXEMPLE 13 :

- 20 Selon l'exemple 1 on copolymérise :
- 75 g d'acétate de vinyle
- 10 g d'acide crotonique
- 15 g diméthyl propanoate d'allyle
- en présence de 0,6 g iso bis isobutyro nitrile
25 $M_n = 18.500$
Rendement : 92 %
Viscosité : 1,94 cp
Indice d'acide : 69

EXEMPLE 14 :

- 30 Selon l'exemple 2 on copolymérise :
- 75 g d'acétate de vinyle
- 12 g d'acide crotonique
- 13 g diméthyl propanoate de méthallyle
Rendement : 89 %
35 Viscosité : 1,99 cp
Indice d'acide : 80

EXEMPLE 15 :

- 40 Selon l'exemple 2, on copolymérise :
- 77 g d'acétate de vinyle
- 8 g d'acide crotonique

- 15 g diméthyl propanoate de méthallyle

Rendement : 82 %

Viscosité : 2,04 cp

Indice d'acide : 54

5. EXEMPLE 16 :

Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle

- 10 g d'acide crotonique

- 15 g diméthyl - 2,2 pentanoate de méthallyle

10 Rendement : 83 %

Viscosité : 1,85 cp

Indice d'acide : 67

EXEMPLE 17 :

Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 15 - 77 g d'acétate de vinyle

- 8 g d'acide crotonique

- 15 g de diméthyl - 2,2 pentanoate de méthallyle

Rendement : 85 %

Viscosité : 2,10 cp

20 Indice d'acide : 52

EXEMPLE 18 :

Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle

- 10 g d'acide crotonique

- 25 - 15 g diméthyl - 2,2 octanoate de méthallyle

Rendement : 86 %

Viscosité : 1,75 cp

Indice d'acide : 67

EXEMPLE 19 :

30 Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 77 g d'acétate de vinyle

- 8 g d'acide crotonique

- 15 g diméthyl - 2,2 octanoate de méthallyle

Rendement : 84 %

35 Viscosité : 1,83 cp

Indice d'acide : 55

EXEMPLE 20 :

Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle

40 - 10 g d'acide crotonique

2265782

- 15 g isopropyl - 2 diméthyl 2,3 butyrate d'allyle

Rendement : 82 %

Viscosité : 1,80 cp

Indice d'acide : 67

5 EXEMPLE 21 :

Selon l'exemple 2, on copolymérise :

- 75 g d'acétate de vinyle

- 10 g d'acide crotonique

- 15 g isopropyl - 2 diméthyl 2,3 butyrate de méthallyle

Rendement : 87 %

Viscosité : 1,78 cp

Indice d'acide : 67

EXEMPLE 22 :

Préparation d'un copolymère réticulé :

- 15 Dans un tricol de deux litres muni d'agitation, thermomètre introduction d'azote, réfrigérant à reflux, on introduit une solution aqueuse composée de 300 parties d'eau distillée et 2,4 parties d'hydroxyéthylcellulose, puis on ajoute le mélange de monomères et de catalyseur en une solution composée de 231 parties
- 20 d'acétate de vinyle, 24 parties d'acide crotonique, 45 parties de diméthyl propanoate d'allyle, 1,5 partie de diallyléther du diglycol et 10,8 parties de peroxyde de benzoyle.

Le tout est polymérisé sous agitation à une température comprise entre 50 et 100°C pendant 8 à 20 heures.

- 25 Les perles obtenues sont essorées, lavées et séchées.

Le rendement en perles sèches atteint 90 - 95 %.

Viscosité à 5 % dans la DMF : 1,9 - 2 cps.

EXEMPLE 23

Mode opératoire identique à l'exemple 22.

- 30 Avec un mélange de monomères composé de 231 parties d'acétate de vinyle, 24 parties d'acide crotonique, 45 parties de diméthyl propanoate d'allyle, 3 parties de diallyléther du diglycol et 10,8 parties de peroxyde de benzoyle, on obtient un copolymère réticulé de viscosité à 35° C de 3,65 cps.

35 EXEMPLES DE COMPOSITIONExemple A

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Polymère préparé selon l'exemple 1 8 g

- 40 Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. pH 7

2265782

Alcool éthyliqueq.s.p..... 100 g
 25 g de cette solution sont conditionnés dans une bombe
 aérosol avec 45 g de trichlorofluorométhane et 30 g de dichloro-
 difluorométhane.

- 5 Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 1
 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des
 polymères préparés selon les exemples 8 à 13.

Exemple B

- 10 On prépare selon l'invention une lotion de mises en plis
 en procédant au mélange des ingrédients suivants :

Polymère préparé selon l'exemple 1 2 g
 Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p.pH 7
 Alcool éthylique 45 g
 Eauq.s.p..... 100 g

- 15 Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 1
 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des
 polymères préparés selon les exemples 14 à 18.

Exemple C

- 20 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en
 procédant au mélange des ingrédients suivants :

Polymère préparé selon l'exemple 4 3 g
 Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.pH 7
 Parfum 0,1 g
 Alcool éthylique q.s.p..... 12 g

- 25 Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol

avec :

49,7 g de trichlorofluorométhane et
 35,3 g de dichlorodifluorométhane.

- 30 Dans cet exemple le polymère préparé selon l'exemple 4
 peut être avantageusement remplacé par une quantité équivalente
 d'un des polymères préparés selon les exemples 7 et 19.

Exemple D

- On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en
 procédant au mélange des ingrédients suivants :

35 Polymère préparé selon l'exemple 5 3 g
 Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.pH 7
 Parfum 0,1 g
 Alcool éthyliqueq.s.p..... 12 g

- 40 Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol
 avec :

2265782

49,7 g de trichlorofluorométhane et

35,3 g de dichlorodifluorométhane.

Dans cet exemple les 12 g d'alcool éthylique peuvent être
 5 avantageusement remplacés par la même quantité d'alcool isopropy-
 lique.

Exemple E

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en
 procédant au mélange des ingrédients suivants :

10	Polymère préparé selon l'exemple 5	2	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.....	pH 7	
	Parfum	0,1	g
	Alcool éthylique	q.s.p.	8 g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol

avec :

15	52,7 g de trichlorofluorométhane et
	37,3 g de dichlorodifluorométhane.

Exemple F

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en
 procédant au mélange des ingrédients suivants :

20	Polymère préparé selon l'exemple 6	2	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p.....	pH 7	
	Parfum	0,1	g
	Alcool éthylique	8	g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec

25	59 g de trichlorofluorométhane et
	31 g de dichlorodifluorométhane.

Exemple G

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en
 procédant au mélange des ingrédients suivants :

30	Polymère préparé selon l'exemple 3	3	g
	Amino-2 méthyl-2 propanediol-2,3 q.s.p.....	pH 7	
	Parfum	0,1	g
	Alcool éthylique	12	g

Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol avec :

35	54 g de trichlorofluorométhane et
	31 g de dichlorodifluorométhane.

Exemple H

On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis
 en procédant au mélange des ingrédients suivants :

40	Polymère préparé selon l'exemple 20	1,8	g
----	---	-----	---

2265782

Isopropanolamine	pH 7	
Alcool éthylique	35	g
Eau	100	g

Dans cet exemple le copolymère préparé selon l'exemple

- 5 20 peut être avantageusement remplacé par la même quantité d'un des polymères préparés selon les exemples 22 et 23.

Exemple I

On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 10 Polymère préparé selon l'exemple 21 2,5 g
 Diéthanolamine pH 7
 Parfum 0,08 g
 Alcool isopropylique g.s.p. 9 g
 Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol

15 avec :

52,7 g de trichlorofluorométhane et
 37,3 g de dichlorofluorométhane.

Exemple J

- On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

- 20 Polymère préparé selon l'exemple 22 2,2 g
 Amino-2 méthyl-2 propanediol 1,3 0,147 g
 Alcool éthylique 14 g
 Parfum 0,2 g
 25 Cette solution est conditionnée dans une bombe aérosol

avec :

51,3 g de trichlorofluorométhane et
 32,15 g de dichlorodifluorométhane

30

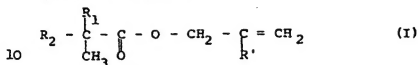
35

40

REVENDICATIONS

1. Nouveaux terpolymères caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation :

- (a) d'acide crotonique
 5 (b) d'acétate de vinyle
 et (c) d'un ester allylique ou méthallylique correspondant à la formule suivante :



dans laquelle :

- R' représente un atome d'hydrogène ou un radical - CH₃ ;
 R₁ représente une chaîne hydrocarbonée saturée linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 15 R₂ représente soit le radical - CH₃ soit le radical -HC (CH₃)₂ ;
 étant entendu que R₁ + R₂ doit être inférieur ou égal à 7 atomes de carbone.

2. Terpolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation de 6-15 %, et de préférence de 7-12 % d'acide crotonique ; de 65-86 % et de préférence de 71-83 % d'acétate de vinyle ; et de 8-20 %, et de préférence de 10-17 % d'ester allylique ou méthallylique de formule (I).

3. Terpolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait que les esters allyliques ou méthallyliques de formule (I) sont le diméthyl propanoate d'allyle, le diméthyl propanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 pentanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 pentanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 hexanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 hexanoate de méthallyle, le diméthyl-2,2 octanoate d'allyle, le diméthyl-2,2 octanoate de méthallyle ou l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate d'allyle.

4. Terpolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire compris entre 15.000 et 30.000.

5. Terpolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisés par le fait qu'ils sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise entre 0,1 à 1,2 %.

6. Terpolymères selon l'une quelconque des revendications 40 précédentes, caractérisé par le fait qu'ils sont homogènes en

composition.

7. Terpolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont neutralisés à l'aide d'une base prise dans le groupe constitué par : la mono-
5 éthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine, l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

8. Procédé de préparation des terpolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que
10 l'on copolymérise en présence d'un catalyseur les monomères en suspension aqueuse.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le catalyseur est employé dans une proportion comprise entre 0,5 et 6 % par rapport au poids total des monomères.

10. Composition cosmétique sous forme de laques ou de lotions de mises en plis, caractérisée par le fait qu'elle
15 contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un terpolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par
20 le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 1 à 4 % en poids de terpolymères, de 6 à 45 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'alcool et de 54 à 90 % en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par
25 le fait qu'elle est une solution hydroalcoolique contenant de 1 à 3 % en poids de terpolymères et constitue une lotion de mises en plis.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des
30 ingrédients cosmétiques tels que parfums, colorants, préservateurs et plastifiants.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.